

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231663
(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.CI. C08F297/08
C08F 4/654

(21)Application number : 07-040329 (71)Applicant : UBE IND LTD
(22)Date of filing : 28.02.1995 (72)Inventor : INOUE TOKUJI
ASAGA HIROYUKI
SANO HIDEO
HOSOYAMA YOSHIHEI

(54) PREPARATION OF PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare in a high activity a propylene block copolymer which has high tacticity and m.p. and excellent rigidity and impact resistance.

CONSTITUTION: Polymn. of propylene or propylene and another a-olefin is conducted in the 1st stage in the presence of a catalyst comprising (A) a titanium-contg. solid catalyst component, (B) an organoaluminum compd., and (C) an organosilicon compd. component represented by the formula R12Si(OR2)2 (R1 represents a cyclic amino group and R2 represents 1-10C hydrocarbon residue), and gas-phase polymerization of propylene with another a-olefin is subsequently conducted in the 2nd stage without inactivating the catalyst system.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.09.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-231663

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

| | | | |
|--|--------------------|---|----------------------|
| (51)Int.Cl. ⁶ C 08 F 297/08 4/654 | 識別記号 MRH MFH | 府内整理番号 F I C 08 F 297/08 4/654 | 技術表示箇所 MRH MFH |
|--|--------------------|---|----------------------|

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全10頁)

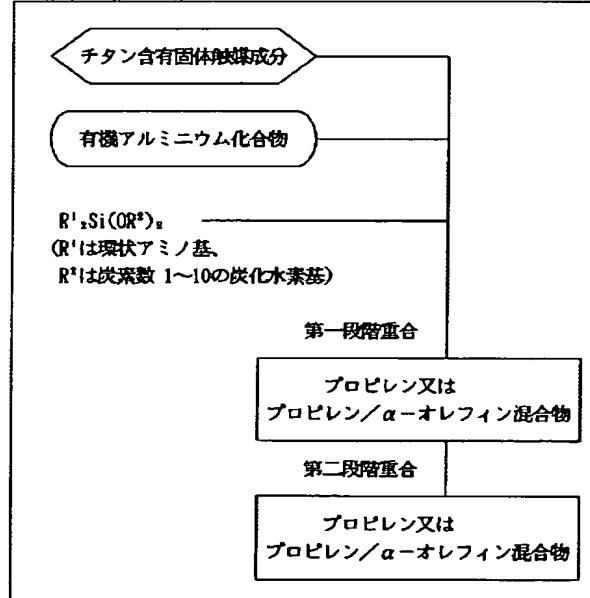
| | |
|----------------------------|---|
| (21)出願番号 特願平7-40329 | (71)出願人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 |
| (22)出願日 平成7年(1995)2月28日 | (72)発明者 井上 篤司 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉工場内 |
| | (72)発明者 朝賀 裕之 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉工場内 |
| | (72)発明者 佐野 英男 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉工場内 |
| | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 プロピレンブロック共重合体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (A) チタン含有固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物成分、ならびに、(C) 一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (式中、 R^1 は環状アミノ基を示し、 R^2 は炭素数1~10の炭化水素基を示す。) で表わされる有機ケイ素化合物成分からなる触媒の存在下、前段階でプロピレン又はプロピレンと他の α -オレフィンとの重合を行い、ひき続いて、上記の触媒系を失活させずに、後段階でプロピレンと他の α -オレフィンとの気相共重合を行うことを特徴とするプロピレンブロック共重合体の製造方法。

【効果】 立体規則性及び融点が高く、剛性及び耐衝撃性の優れたプロピレンブロック共重合体を、高活性で製造できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) チタン含有固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物成分、ならびに、(C) 一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (式中、 R^1 は環状アミノ基を示し、 R^2 は炭素数 1~10の炭化水素基を示す。) で表わされる有機ケイ素化合物成分からなる触媒の存在下、前段階でプロピレン又はプロピレンと他の α -オレフィンとの重合を行い、ひき続いて、上記の触媒系を失活させずに、後段階でプロピレンと他の α -オレフィンとの気相共重合を行うことを特徴とするプロピレンプロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高剛性で高衝撃強度の優れたプロピレンプロック共重合体を高活性で製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】 結晶性ポリプロピレンは、剛性、耐熱変形性などの物理的性質の要求される各種の成形品に利用されているが、高結晶性ポリマーであるため、耐衝撃性に乏しく、剛性、耐熱変形性、耐衝撃性、特に低温での特性が同時に要求される用途には利用できない欠点を有している。結晶性ポリプロピレンの上記特性のバランスを改良するために、前段でプロピレンを単独重合もしくはプロピレンと他の α -オレフィンを共重合してプロピレンの立体規則性(共)重合体を製造後、該(共)重合体の存在下、後段でプロピレンと他の α -オレフィンを気相共重合させて、プロピレンプロック共重合体を製造する方法が知られている。ここで得られる製品は、各段階で製造される重合体あるいは共重合体の均密な混合物となるが、一般にはプロピレンプロック共重合体と称されている。

【0003】 プロピレンプロック共重合体として上記の剛性や低温特性が優れている特徴を有するために、融点や立体規則性などが高いことなどが必要である。

【0004】 一方、 α -オレフィンを重合するために、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、周期律表 I~III族金属の有機金属化合物、及び第三成分としての電子供与体からなる高活性触媒系が、特開昭57-63310号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭59-58010号公報、特開昭60-44507号公報などに数多く提案されている。さらに、特開昭62-11705号公報、特開昭63-258907号公報、特開平2-84404号公報、特開平4-202505号公報、特開平4-370103号公報などには、第三成分として特定の有機ケイ素化合物を用いることを特徴とする重合触媒が開示されている。

【0005】 しかしながら、近年、プロピレンプロック共重合体の物性への要求はさらに厳しくなっており、より優れた物性のバランスを有する共重合体を高活性で製造する方法が望まれている。

【0006】

【発明の目的】 本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を改良し、良好な物性バランスを有するプロック共重合体を、高活性で安定的に製造することが可能な技術を提供することである。

【0007】

【問題点解決のための技術的手段】 本発明は、(A) チタン含有固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物成分、ならびに、(C) 一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (式中、 R^1 は環状アミノ基を示し、 R^2 は炭素数 1~10の炭化水素基を示す。) で表わされる有機ケイ素化合物成分からなる触媒の存在下、前段階でプロピレン又はプロピレンと他の α -オレフィンとの重合を行い、ひき続いて、上記の触媒系を失活させずに、後段階でプロピレンと他の α -オレフィンとの気相共重合を行うことを特徴とするプロピレンプロック共重合体の製造方法に関する。

【0008】 本発明における触媒(A)成分のチタン含有固体触媒としては、担持型高活性触媒が挙げられる。ここでは、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体成分を使用することができる。この触媒固体成分の製造方法は特に限定されず、例えば、特開昭54-94590号公報、同56-55405号公報、同56-45909号公報、同56-163102号公報、同57-63310号公報、同57-115408号公報、同58-83006号公報、同58-83016号公報、同58-138707号公報、同59-149905号公報、同60-23404号公報、同60-32805号公報、同61-18330号公報、同61-55104号公報、特開平2-77413号公報、同2-117905号公報などに提案されている方法が採用できる。代表的な製造方法として、(1) 塩化マグネシウムなどのマグネシウム化合物、電子供与体、及び $TiCl_4$ などのハロゲン化チタン化合物を共粉碎する方法、(2) 溶媒にマグネシウム化合物及び電子供与体を溶解し、この溶液にハロゲン化チタン化合物を添加して触媒固体を析出させる方法などが挙げられる。

【0009】 成分(A)としては、特開昭60-152511号公報、同61-31402号公報、同62-81405号公報に記載の触媒固体成分が、本発明の効果を達成する上で特に好ましい。これら記載の製造方法によれば、ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物を反応させ、さらにグリニヤール化合物を反応させて固体を析出させる。上記反応で使用することのできるハロゲン化アルミニウムは、無水のハロゲン化アルミニウムが好ましいが、吸湿性により完全に無水のものを用いることが困難であり、微量の水分を含有するハロゲン化アルミニウムも用いることができる。ハロゲン化アルミニウムの具体例としては、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三沃化アルミニウムを挙げることができ、特に三塩化アルミニウムが好ましい。

【0010】 上記反応で使用される有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキ

3

シシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリメチルモノブトキシシランなどのメトキシシラン化合物及びジメトキシシラン化合物を挙げることができる。特に、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0011】ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物の反応における化合物の使用量は、元素比 (Al/Si) で通常 0.4~1.5、好ましくは 0.7~1.3 の範囲であり、反応するに際しヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒を使用することができる。反応温度は通常 10~100 ℃、好ましくは 20~80 ℃ であり、反応時間は通常 0.2~5 時間、好ましくは 0.5~3 時間である。

【0012】上記反応で使用されるグリニヤール化合物の具体例としては、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、プロピルマグネシウムプロマイド、ブチルマグネシウムプロマイド、エチルマグネシウムアイオダイドなどの有機マグネシウムハライドが挙げられる。グリニヤール化合物の溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテル等の脂肪族エーテル、テトラヒドロフランなどの脂肪族環状エーテルを使用することができる。

【0013】グリニヤール化合物の使用量は、前記ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物の反応生成物の調製に使用したハロゲン化アルミニウムに対する元素比 (Mg/Al) で通常 0.5~3、好ましくは 1.5~2.3 の範囲である。反応温度は通常 -50~100 ℃、好ましくは -20~50 ℃、反応時間は通常 0.2~5 時間、好ましくは 0.5~3 時間である。

【0014】ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物との反応、続いてグリニヤール化合物との反応において得られた白色系の固体を、電子供与体及びハロゲン化チタン化合物と接触処理する。または、固体を電子供与体と接触処理した後、ハロゲン化チタン化合物と接触処理する。接触処理は従来よく知られた方法が採用できる。例えば上記固体を不活性溶媒中に分散させ、これに電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物を溶解する、あるいは不活性溶媒を使用せずに電子供与体または/及び液状ハロゲン化チタン化合物の中に固体を分散させる。この場合、固体と電子供与体または/及びハロゲン化チタン化合物との接触処理を攪拌下、温度は通常 50~150 ℃、接触時間は特に制限はないが通常 0.2~5 時間で行うことができる。また、この接触処理を複数回

4

行うこともできる。

【0015】接触処理に使用できるハロゲン化チタン化合物としては、テトラクロロチタン、テトラブロモチタン、トリクロロモノブトキシチタン、トリブロモモノエトキシチタン、トリクロロモノイソブロポキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジブトキシチタン、モノクロロトリエトキシチタン、モノクロロトリブトキシチタンなどを挙げることができる。特に、テトラクロロチタン、トリクロロモノブトキシチタンが好ましい。

【0016】上記の接触処理で使用する電子供与体としては、好ましくは芳香族エスチル、その内、オルトフタル酸ジエスチルが特に好ましい。エスチルの具体例としては、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジペンチル、オルトフタル酸ジヘキシル、オルトフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ-n-ヘプチル、オルトフタル酸ジ-n-オクチルなどが挙げられる。

【0017】上記の接触処理の後に、一般には処理固体を処理混合物から分離し、不活性溶剤で充分洗浄して得られる固体を、本発明の触媒固体成分 (A) として使用することができる。

【0018】本発明における触媒 (B) 成分の有機アルミニウム化合物としては、ハロゲノアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムなどが使用できる。特に、トリアルキルアルミニウムが好適に用いられる。

【0019】トリアルキルアルミニウムの具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。

【0020】ハロゲノアルキルアルミニウムの具体例としては、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジブチルアルミニウムモノクロリド、ジノルマルプロピルアルミニウムモノクロリド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ブチルアルミニウムセスキクロライド、ブチルアルミニウムセスキプロマイドなどが挙げられる。

【0021】前記有機アルミニウム化合物はいずれも混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムと水との反応によって得られるポリアルミニオキサンも同様に使用することができる。

【0022】有機アルミニウム化合物の使用量は、触媒固体成分 (A) のチタンに対するアルミニウムの元素比 (Al/Ti) で、好ましくは 0.1~500、特に好ましくは 0.5~150 である。

【0023】本発明の成分 (C) としては、 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (式中、 R^1 は環状アミノ基を示し、 R^2 は炭素数 1~10 の炭化水素基を示す。) で表わされる有機ケイ素化合物が使用される。

【0024】 R^1 として好ましい環状アミノ基としては、

5

第二級環状アミン化合物から誘導されるものが挙げられる。

【0025】第二級環状アミン化合物としては、ピロリジン化合物、ピロール化合物、ピロリン化合物、ピペリジン化合物、ピリジン化合物、インドリン化合物、インドール化合物、キノリン化合物、カルバゾール化合物、*

6

*エチレンイミン化合物などが挙げられる。

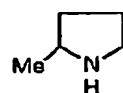
【0026】第二級環状アミン化合物の具体例としては、下式の化合物が挙げられる。

【0027】

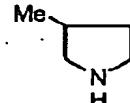
【化1】



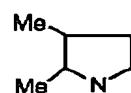
Pyrrolidine



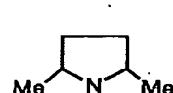
2-Methyl-pyrrolidine



3-Methyl-pyrrolidine



1,2-Dimethyl-pyrrolidine



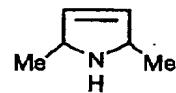
2,5-Dimethyl-pyrrolidine



Pyrrole



2,5-Dimethyl-3-pyrroline

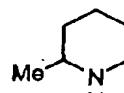


2,5-Dimethyl-pyrrole

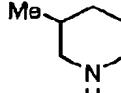
【0028】



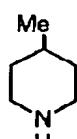
Piperidine



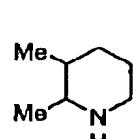
2-Methyl-piperidine



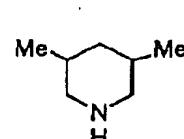
3-Methyl-piperidine



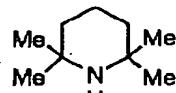
2-Methyl-piperidine



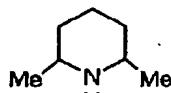
1,2-Dimethylpiperidine



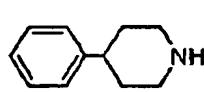
3,5-Dimethylpiperidine



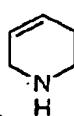
2,2,6,6-Tetramethylpiperidine



2,6-Dimethylpiperidine



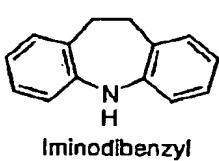
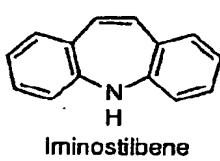
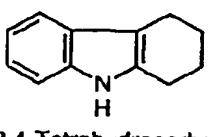
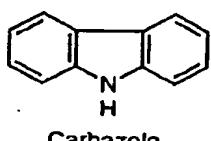
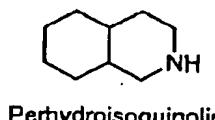
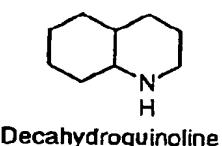
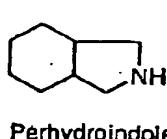
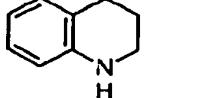
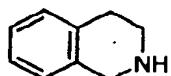
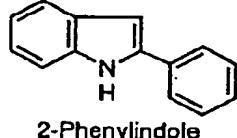
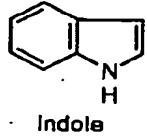
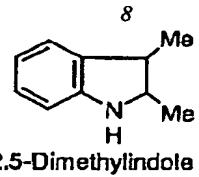
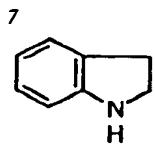
4-Phenylpiperidine



1,2,3,6-Tetrahydropyridine

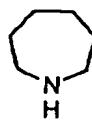
【0029】

【化3】

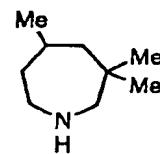


【0030】

【化4】



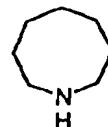
Hexamethyleneimine



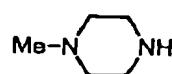
(±)-3,3,5-Trimethylhexahydroazepine



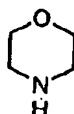
3-Azabicyclo[3.2.2]nonane



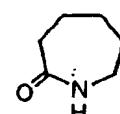
Heptamethyleneimine



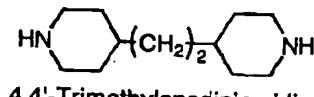
N-Methylpiperazine



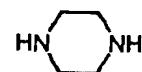
Morphline



ε-Caprolactam



4,4'-Trimethylenedipiperidine



Piperazine

【0031】本発明の(C)成分は、第二級環状アミン化合物とハロゲン化ケイ素化合物との反応で得ることができる。あるいは第二級環状アミン化合物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩とテトラアルコキシシランとの反応で得ができる。

【0032】ハロゲン化ケイ素化合物としては、 $\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Br}_2$ などのジハロジアルコキシシランを挙げることができる。

【0033】第二級環状アミン化合物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩としては、第二級環状アミン化合物のリチウム塩、マグネシウム塩などを挙げることができる。テトラアルコキシシランとしては、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ などを挙げができる。

【0034】本発明の(C)成分の一般式 $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{O}\text{R}^2)_{4-n}$ で表される有機ケイ素化合物としては、ケイ素原子と結合する二個の R^1 が同じ環状アミノ基である有機ケイ素化合物でもよく、二個の R^1 が異なる環状アミノ基である有機ケイ素化合物であってもよい。

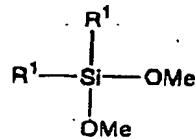
【0035】 R^2 は、炭素数1~10の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数1~8の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。具体例

としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-アミル、n-ヘキシル、イソアミル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、オクチル基などが挙げられる。中でもメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル基が挙げられる。

【0036】本発明の(C)成分の有機ケイ素化合物としては、特に好ましくは、一般式

【0037】

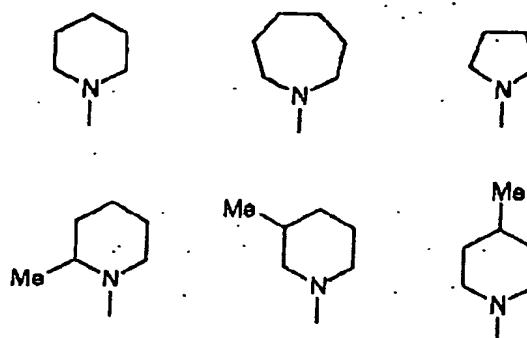
【化5】



【0038】で表されるジメトキシシラン化合物(1)~(6)が挙げられる(式中、 R^1 は、それぞれ以下の環状アミノ基を示す)。

【0039】

【化6】



【0040】成分(C)の使用量は、成分(B)のアルミニウムに対する成分(C)のシランの元素比(Si/Al)で0.01~1が好ましく、特に0.05~0.33が好ましい。

【0041】第一段階の重合は、プロピレンの単独重合でもよいが、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合でもよい。 α -オレフィンとしては、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、3-メチルベンテン-1、4-メチルベンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、オクテン-1、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセンなどの非環状モノオレフィン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルネンなどの環状モノオレフィン、ジシクロペントジエン、5-エチリデンノルボルネン-2、4-ビニルシクロヘキセンあるいは1,5-ヘキサジエンなどのジオレフィンを挙げることができる。

【0042】第一段階で得られる結晶性重合体中のプロピレン以外の α -オレフィンの割合は、ポリプロピレンの特性を失わない程度の量、例えば、10重量%以下であることが好ましい。結晶性重合体中のプロピレン以外の α -オレフィンの割合が、10重量%を越えると低結晶性重合体副生物が増大する。

【0043】生成ポリマーの分子量調整のため、必要に応じて、連鎖移動剤として、水素を加えてもよい。所望の立体規則性(H.I.)及び溶融流動性(M.F.R.)を有するポリマーを製造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができるが、重合温度下で、通常、ゲージ圧で0.05~10.0Kg/cm²、好ましくは、0.1~7.0Kg/cm²である。

【0044】本発明においては、各触媒成分の接触順序として特に制限はないが、成分(C)の有機ケイ素化合物と成分(A)の触媒固体だけが直接接触することはあまり好ましくない。

【0045】第一段階で、プロピレン単独重合又はプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合により結晶性重合体を製造した後に、上記の触媒系を失活させずに、ひき続いて、第二段階でプロピレンとプロピレン以外の α

オレフィンとの気相共重合を行いプロピレンブロック共重合体を製造する。

【0046】第二段階で得られるプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとのゴム状共重合体の割合は、全ブロック共重合体量の通常3~40重量%、より好ましくは5~30重量%であるゴム状共重合体中のプロピレン以外の α -オレフィンの割合は、10~40重量%が好ましい。

【0047】本発明の重合様式としては、第一段階で液体状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させる塊状重合で行い、第二段階でモノマーを気体状態で触媒と接触させる気相重合で行うことができる。

【0048】塊状重合では、プロピレン又はプロピレンと他の α -オレフィンとの混合モノマーを液状に保ちうる温度および圧力条件下で行うことが好ましい。重合温度は、通常30~90°C、好ましくは50~80°Cである。重合時間は、通常5分~5時間である。

【0049】気相重合では、プロピレン又はプロピレンと他の α -オレフィンとの混合モノマーを導入して、気相状態を維持できる温度、圧力条件下で行われる。 α -オレフィンとしては、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、3-メチルベンテン-1、4-メチルベンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、オクテン-1、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセンなどの非環状モノオレフィン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルネンなどの環状モノオレフィン、ジシクロペントジエン、5-エチリデンノルボルネン-2、4-ビニルシクロヘキセンあるいは1,5-ヘキサジエンなどのジオレフィンを挙げることができる。

【0050】共重合圧力は、通常、大気圧~20Kg/cm²、好ましくは大気圧~10Kg/cm²、重合温度は、通常、30~95°C、好ましくは、40~70°Cである。重合時間は通常30分~10時間、好ましくは1~5時間である。

【0051】固体触媒成分(A)として、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素及び電子供与体を必須とする触媒固体を用いる場合は、第一段階の重合を行う前に、

13

予め固体触媒成分（A）を用いて、有機アルミニウム成分（B）及び有機ケイ素化合物成分（C）の存在下、限定された量のプロピレンを予備重合することもできる。予備重合固体、あるいは予備重合の後に固体を洗浄したものを本重合に用いることによって、固体触媒当たりの重合活性及びポリマーの立体規則性を向上させることができる。

【0052】本発明においては、予備重合固体を、本重合における固体触媒成分として用いる場合は、本重合において成分（C）を省くことができる。

【0053】本発明における予備重合は、気相法、スラリー法、塊状法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いるか、あるいは分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0054】予備重合時間は、通常 0.1～10時間であり、固体触媒成分1g当たり0.1～100gの予備重合体が生成するまで予備重合を続けることが好ましい。固体触媒成分1g当たり0.1g未満であると本重合活性が充分でなく触媒残渣が多くなり、ポリプロピレンの立体規則性も充分でない。また、100gを越えると、ポリプロピレンの結晶性が低下する傾向がある。予備重合温度は、0～100℃、好ましくは5～60℃で各触媒成分の存在下に行う。50℃を越えるような高い温度で予備重合を行う場合は、固体触媒成分1g当たり0.1～100gの予備重合体の生成を制御することが困難になり、また、本重合で得られるポリプロピレンの結晶性が低下しやすくなるため、プロピレン濃度を小さくするか、重合時間を短くすることが好ましい。

【0055】予備重合での有機アルミニウム成分の使用量は、通常、固体触媒成分のチタン原子に対して Al/Ti 元素比が 0.5～1000、好ましくは 1～500 である。有機ケイ素化合物の使用量は、通常有機アルミニウム化合物成分のアルミニウム原子に対して Si/Al 元素比が 0.01～1、好ましくは 0.1～0.5 である。また、予備重合は必要に応じて水素を共存させることができる。

【0056】

【発明の効果】本発明により、立体規則性及び融点が高く、剛性及び耐衝撃性の優れたプロピレンプロック共重合体を、高活性で製造することができる。

【0057】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。

【0058】実施例において、「重合活性」とは、触媒固体成分1g当たりの生成ポリマーの収量(g)である。

【0059】立体規則性(H. I.)は、熱ヘプタンで20時間抽出した重合体残部の割合(%)を示す。共重合体収率とは、全重合体中の第二段階での重合体重量割合(第二段階での重合体収量/全重合体収量×100%)である。

【0060】生成共重合体の融点は、島津熱分析装置(DSC-50)を用いて、窒素気流下で、230℃まで昇温後、40℃まで降温し、再度 230℃まで昇温させた時の 2

ndピークの値を融点とした。溶融流动性(M. F.)は ASTM D-1238に従って測定した 230℃、2.16kgの荷重下、10分間の溶融重合体の重量(g)を表す。

【0061】実施例 1

(1) 触媒固体成分（A）の調製

無水塩化アルミニウム15ミリモルをトルエン50mLに添加し、25℃でメチルトリエトキシシラン15ミリモルを更に攪拌下に滴下し、全量添加後、同温度で 1時間反応させた。この反応生成物を-5℃に冷却し、攪拌下にブチルマグネシウムクロライド30ミリモルを含むジイソアミルエーテル溶液20mLを30分かけて反応生成物に滴下し、同温度で30分間保持後、25℃まで30分間で昇温した。同温度で 1時間反応後、析出固体を濾別し、トルエンとヘプタンで洗浄してから、この析出固体を30mLのトルエンに分散させ、四塩化チタン 150mL、フタル酸ジ-n-ブチル 4.0ミリモル、フタル酸ジ-n-ブチル 4.0ミリモル、及びフタル酸ジイソブチル 4.0ミリモルを添加し、90℃で 1時間反応させた。同温度で固体を分離し、トルエンとヘプタンで洗浄後、再度、固体を30mLのトルエンに分散させ、四塩化チタン200mLを添加し、90℃で 1時間接触させ、触媒固体を分離し、トルエンとヘプタンで充分洗浄した。触媒固体は30℃の窒素雰囲気下で乾燥後、チタン含有量を測定し、1.7wt%の値を得た。

【0062】(2) 予備重合

攪拌機付 2L ステンレス製オートクレーブを秤量後、窒素中でトリエチルアルミニウムのn-ヘキサン溶液 2mL (1.3ミリモル) とn-ヘプタンで希釈した表3記載の有機ケイ素化合物の溶液 3.3mL (0.22ミリモル)、水素をゲージ圧で 7.0Kg/cm²、更に液体プロピレン 900mLをオートクレーブに充填し、攪拌しながら10分間で10℃に設定した。次に調製した触媒固体 9.2mg (チタン含有量 1.7wt%) 圧入りし、同温度で10分間、プロピレンを予備重合させた。

【0063】(3) 第一段液状プロピレン中における重合反応

予備重合終了後、直ちにオートクレーブを別の浴槽で60℃に加熱し、攪拌しながら同温度で50分間プロピレンのバルク重合を実施した。次に未反応ガスを系外に排出し、オートクレーブの圧力をゲージ圧で 0.20Kg/cm²に保持した後、重量を測定し、オートクレーブの空重量差からポリプロピレンの収量を算出したところ130gであった。

【0064】(4) 第二段気相共重合反応

系内がゲージ圧で 0.20Kg/cm²に保持されたバルク重合終了後のオートクレーブの温度を40℃に設定し、エチレンとプロピレンの混合ガスを容量比で 1:2の割合(それぞれ 100Ncc/min. および 200Ncc/min.)にオートクレーブ内に連続的に供給し、共重合圧力をゲージ圧で 2.0Kg/cm²に調整した。同温度、同圧力で 4時間共重合反応を行うにあたり、重合圧力はゲージ圧で 2.0Kg/cm²に保持す

15

るよう、未反応ガスを系外に排出し、40°Cで4時間共重合反応を行った。次に蓋を開放してオートクレーブ内部を観察したところ、壁や攪拌翼にもポリマーの付着は全く認められず、ポリマー粒子の流動性も極めて良好であった。得られた共重合体を60°Cで20時間減圧下に乾燥させ、重量を測定したところ、収量は131.9gであった。したがって、第二段気相共重合反応時に得られたポリマーは、9.1gであり、共重合体収率は6.5wt%であった。

【0065】表1及び表2に、重合結果及び生成共重合体の特性を示した。

【0066】実施例2

予備重合において、水素のゲージ圧で4.0Kg/cm²にした以外は実施例1と全く同様にして、プロピレンブロック共重合体を製造した。表1及び表2に、重合結果及び生成共重合体の特性を示した。

【0067】実施例3

予備重合において、水素のゲージ圧で1.0Kg/cm²にした以外は実施例1と全く同様にして、プロピレンブロック共重合体を製造した。表1及び表2に、重合結果及び生成共重合体の特性を示した。

【0068】比較例1

触媒(C)成分としてビスエチルジメトキシシランを全く使用しない以外は、実施例1と全く同様にして、プロピレンブロック共重合体を製造した。表1及び表2に、重合結果及び生成共重合体の特性を示した。

【0069】比較例2

触媒(C)成分として、フェニルトリエトキシシランを使用した以外は、実施例1と全く同様にして、プロピレンブロック共重合体を製造した。表1及び表2に、重合結果及び生成共重合体の特性を示した。

【0070】比較例3

触媒(C)成分として、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用した以外は、実施例1と全く同様にして、プロピレンブロック共重合体を製造した。表1及び表2に、重合結果及び生成共重合体の特性を示した。

【0071】

【表1】

| 実施例 | 第一段重合時リマ-収量(g) | 第二段重合時リマ-収量(g) | 共重合体の全収量(g) | 共重合比率(wt%) |
|-----|----------------|----------------|-------------|------------|
| 1 | 163.0 | 6.6 | 169.6 | 3.9 |
| 2 | 154.0 | 8.1 | 162.1 | 5.0 |
| 3 | 150.0 | 10.2 | 160.2 | 6.4 |
| 比較例 | | | | |
| 1 | 145.0 | 18.6 | 163.6 | 11.4 |
| 2 | 134.0 | 6.0 | 140.0 | 4.3 |
| 3 | 150.0 | 7.0 | 157.0 | 4.5 |

【0072】

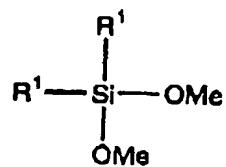
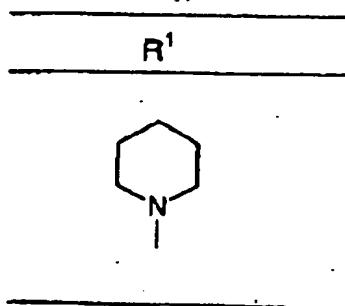
【表2】

| 実施例 | 共重合体の融点(°C) | 共重合体のMP(g/10min) | 共重合体のHI(%) |
|-----|-------------|------------------|------------|
| 1 | 165.4 | 61.5 | 94.5 |
| 2 | 166.1 | 43.8 | 95.4 |
| 3 | 166.8 | 3.1 | 96.2 |
| 比較例 | | | |
| 1 | 158.1 | 307.0 | 38.5 |
| 2 | 163.5 | 154.0 | 92.0 |
| 3 | 163.4 | 43.2 | 92.4 |

【0073】

【表3】

17

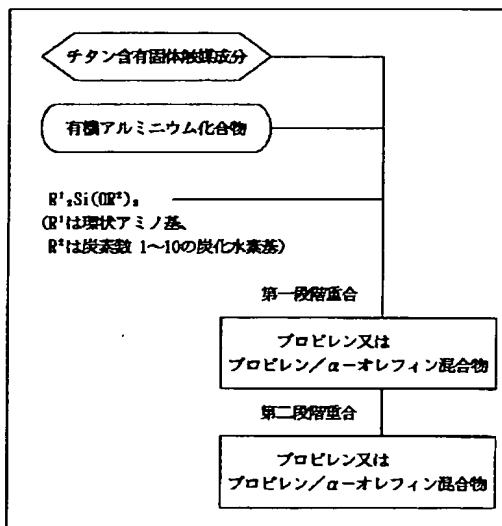


10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒の調製工程及び重合工程を示すフローチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 細山 善平

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉工場内